

Japan Patent Office (JP)

LS # 72

## Public Report of Opening of the Patent

Opening No. of patent: S 63-156024

Date of Opening: June 29, 1988

Int.Cl. code (reference)	Distinguishing mark	Adjustment No. in Office	theme
C 03 B 19/06		7344-4G	
32/00		6674-4G	

Request for examination: not requested

Number of items requested: 1

-----

-----

Name of the invention: MANUFACTURING METHOD FOR GLASS CERAMIC  
PRODUCT

Application of the patent: No. S 61-291203

Date of application: Dec. 6, 1986

Claim of priority right: Aug. 8, 1986 (JP); S 61-187613

Inventor: Yoshihiro Nakagawa

Kubota Tekko K.K., Amagasaki Plant, 64, Nishimukaicho, Amagasaki-shi,  
Hyogo, Japan

Inventor: Ryoto Seto

Kubota Tekko K.K., Amagasaki Plant, 64, Nishimukaicho, Amagasaki-shi,  
Hyogo, Japan

Inventor: Akinori Okabayashi

Kubota Tekko K.K., Amagasaki Plant, 64, Nishimukaicho, Amagasaki-shi,  
Hyogo, Japan

Inventor: Hiroyuki Kimura

Kubota Tekko K.K., Amagasaki Plant, 64, Nishimukaicho, Amagasaki-shi,  
Hyogo, Japan

Inventor: Takashi Shikata

Kubota Tekko K.K., Amagasaki Plant, 64, Nishimukaicho, Amagasaki-shi,  
Hyogo, Japan

Applicant: Kubota Tekko K.K.

2-47, 1-chome, Shikitsu-Higashi, Nanihawa-ku, Osaka, Japan

Assigned Representative: Toshio Yasuda, Patent Attorney

## Detailed Report

### 1. Name of invention

#### MANUFACTURING METHOD OF GLASS CERAMICS PRODUCT

### 2. Sphere of the patent application

#### (Claim 1)

Claim 1 is regarding a manufacturing method for a glass ceramic product which has the following characteristics. A mixture of glass powders with different softening points is heated to a temperature higher than the softening point of the low-softening point material and also lower than the softening point of the high-softening point material. While the former material is softened and the latter powder is not softened yet, the mixture is pressed and molded to obtain a molded preform. Next, this preform is heat treated and both materials are softened to make it dense. Meanwhile, crystal is deposited.

#### (Claim 2)

Claim 2 is regarding the manufacturing method for glass ceramic products in claim 1 which has the following characteristics. A mixture of glass powder is heated to molding temperature, placed in a metal mold, and pressed and molded.

### 3. Detailed explanation of this invention

#### (Field of industrial use)

This invention is regarding a manufacturing method for glass ceramic products.

#### (Prior art)

In conventional manufacturing methods for glass ceramic products, glass containing a nucleation agent is melted and molded using various molding processes and then crystallized by thermal treatment to make glass ceramic products.

A method for acquiring glass ceramic products without using a nucleation agent is disclosed in Japan patent No. S 55-29018. In this method, molten glass is smashed by cold water to form small glass pieces. These small pieces are collected in a mold and thermally treated, and each small piece of glass is melt bonded while it is crystallized.

The inventors of this invention disclosed another method in Japan patent No. S 60-284150. In this method, glass material of a specific composition (mainly wolastnite crystal producing composition) is pulverized. By thermally treating a mold filled with the fine powder under pressure, powder particles are melted and bonded to make it dense. Mainly wolastnite crystals are deposited.

#### (Problems that this invention tries to solve)

Among these former methods, methods which use nucleation agents and crystallizes molded glass by heat treatment have problems because the nucleation agent is often expensive compared to the base material. In accumulation methods, when the small glass particles are softened and melt-bonded, crystal growth is fast. Because of the viscosity increase which accompanies crystallization, melt-bond unification of the small particles becomes difficult. In other words, there composition of the glass that can be

used is limited. It is not suitable for materials containing pigments that promote nucleation or for materials with a nucleation agent.

The next method by the inventors of this invention heat treats pulverized glass under pressure to enable softening and melt-bonding at a temperature slightly higher than the softening point to make a dense part due to increased contact area in the fine powder. In other words, softening and melt bonding of small, rough glass particles by the accumulation method requires a temperature considerably higher than the softening temperature. We can do it at a temperature which is only slightly higher than the softening point as stated above. Accordingly, crystallization can be produced by increasing the temperature after softening and melt bonding to make it dense. This method also works when the material contains coloring agents that serve as nucleation agents or nucleation agents.

When the pressed powder is molded, a tacky bonding agent is added to improve ease of molding and the strength of the molded body. It is effective for preventing damage during transportation or during sintering.

Use of this tacky bonding agent is especially necessary for manufacturing larger products which are prone to damage by handling. However, these tacky bonding agents do not contribute much to the completed product. Rather, residual tacky bonding agent adversely affects the product. In such cases, it is necessary to remove as much binder during sintering as possible. However, in many cases, removing this binder is difficult. Although many ideas have been tried, increased costs due to the binder have been a problem.

In addition, the high cost of the tacky bonding agent itself and the high cost of the device which kneads the tacky bonding agent uniformly are also problematic.

In many cases, the tacky bonding agent is PVA (polyvinyl alcohol). In addition, montmorillonite based and alumina cement based materials are used. However, considering the above problems, methods which improve the strength of the molded part without using a tacky bonding agent have been actively sought. This invention was made in response to this demand.

#### (Steps for solution)

The features of this invention which was been made in response to these demands are as follows: A mixture of glass powder with different softening points is heated to a temperature higher than the softening point of the low-softening point material and lower than the softening point of the high-softening point material. While one material is softened and the latter material is not softened yet, the mixture is pressed and molded to obtain a molded part. Next, this part is heat treated to melt both materials to make it dense. Meanwhile, crystal is formed.

#### (Function)

In the above method, the mixture of glass powder with different softening points is heated to a temperature higher than softening point of the low-softening point material and lower than the softening point of the high-softening point material. While the first material is softened and the second material is not softened yet, the mixture is pressed and molded to obtain a molded part. Therefore, the softened material functions as the tacky

bonding agent, and both powders are united. Thus, it solves the above problems due to tacky bonding agents.

The softened powder is an essential part of the material. Unlike a tacky bonding agent which must be used in limited amounts, the amount of low-softening point material can be large. Therefore, even if the process pressure is relatively low, you can acquire a molded part with higher strength.

Because of pressure molding mixed powder which is either softened or non-softened, it is easy to remove gas from between the powder particles, and a sound molded part can be acquired. In other words, as the softened powder is transformed, the entrapped gas is removed through the thin gaps between not-softened particles.

If all the powder is pressed and molded in a softened condition, gas is prone to be trapped between powder particles. This gas may cause cracking when the part is reheated to crystallize it.

(Examples of practice)

In the following, this invention is going to be explained using examples of practice.

First, the powder used as the starting material is going to be discussed. Glass is pulverized by appropriate methods such as smashing molten glass. This is called glass type material, meaning that the starting material has been turned into glass already.

Meanwhile, the low softening point material should be glass type material with 400 to 800°C softening point. The high softening point material should have a 100°C higher softening point than the low softening point material.

In other words, glass which is softened at less than 400°C (glass type material) is generally called a low melting point glass. It is not suitable as a glass ceramic building material. Glass type material which is softened at higher than 800°C requires high-temperature mold materials. The best glass type material has a 500 to 700°C softening point.

The high softening point glass type material should have a softening point that is at least 100°C higher than the low softening point material so that the process control is not so critical, i.e. small temperature gradients in the oven are not so important.

The powdered glass type material above does not have to be heated in an inert atmosphere since the powder is not normally oxidized. Various heating methods can be used, such as batch methods or continuous methods. However, the grain size and species distribution in the starting powder must not be uneven during heating-stirring.

Thus, the powder mixture is heated to molding temperature and is placed in the molding frame for pressure-molding. Metal is the preferred mold material from the point of view of molding temperature, pressure, etc.

Figure 1 is a cross section of one example of a molding process using a metal mold. In this figure, 1 is the upper part of the metal mold; 2 is the side of the metal mold; 3 is the lower part of the metal mold; 4 is a mixture of glass powder type starting material which has already been heated. After this mixture 4 is placed into the metal mold, it is pressed and molded by the upper mold 1.

To prevent the softened glass powder type material from adhering to the mold, the mold can be coated using zircon sand, graphite, or ceramic, or a ceramic liner may be used.

The metal mold may be preheated if necessary, but it can also be used at room temperature. If the mold is not preheated, the material powder is cooled by conduction. However, if the material is not left in the mold long prior to applying pressure, there is no problem. For example, if the material is heated to 600°C and the mold is left at 30°C, the average temperature drop of the starting material powder after 30 seconds was 30°C. However, the mold should be preheated to the vicinity of the molding temperature.

The metal mold can be preheated by external heating by a gas burner or by internal heating by an electric wire inside the metal mold.

Accordingly, when pressure-molding is done while one of the starting materials is softened as the other is un-softened as stated above, the softened material functions as a tacky bonding agent and a dense pressure-molded part body can be acquired. However, the density of the molded part should be at least 50 % or more of the true density and the bending strength should be 10 kgf/cm<sup>2</sup> or higher. These requirements are for reducing the molding temperature as much as possible and for reducing the volume change during densification and crystallization. This produces a strong part which prevents damage during transportation and heat treatment.

Following is the composition of glass type material suitable for this invention.

1. The first glass type starting material (material with 400 to 800°C softening temperature)

SiO<sub>2</sub>: 55 to 75 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 15 % or less, CaO: 5 to 15 %, Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O: 10 to 20 %  
Above are necessary ingredients, also SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O > 90 %  
(weight percentage: same as the following)

2. The second glass type starting material (high softening point material)

SiO<sub>2</sub>: 40 to 60 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5 to 20 %, CaO: 25 to 45 %  
Above are necessary ingredients; also SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO > 85 %

Less than 15 % glass coloring agent can be added to the second material above to produce a colored part.

The major difference between these two glass like starting materials is that the Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O contained in the first glass like material is not contained in the second glass like material but the amount of CaO is higher. Of course, the other components also affect the difference in softening point, but the major affect is due to this difference. By selecting and adjusting both compositions, it is possible to attain a softening temperature which is 100 to 400°C.

These materials have been selected to be used together and the mixture crystallizes more easily than either of the materials by themselves. The molten interfacial composition when both materials are mixed in a 1:1 ratio is in the range of SiO<sub>2</sub>: 47 to 68 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2 to 18 %, CaO: 15 to 30 %, Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O: 5 to 10 %. Mainly, it is the composition range in which wolastonite crystals, anorthite crystals, etc., are produced.

This explains the case when the deposited crystal is wolastnite or anorsite. Of course, it is possible to use glass like material which will deposit other crystals such as dehydrolite crystals, etc.

The glass like material can be produced by melting appropriate amounts of each chemical composition and smashing it by water-crush methods to make small particles. Of course, it is possible to obtain this material by pulverizing a glass part with the desired composition already.

The small, glass like particles obtained by these methods are smashed again using a ball mill, etc. Since melt-bonding and densification is performed at temperatures just above the softening point, the powder should contain at least 50% particles of less than 200 mesh. Particles higher than 10 mesh should be avoided since they are prone to cause bubbles.

When the glass like material with high softening point contains a coloring agent, if this material has a particle size of 10 to 200 mesh and the clear glass like material with low softening point is a fine powder of less than 200 mesh, it is possible to make finished products with a color pattern. If both materials are fine powders of less than 200 mesh, the finished part will have a uniform color.

Pressure molding the above glass like material powder has been explained already. If the pressure is less than 5 kgf/cm<sup>2</sup>, the strength acquired will not be sufficient to maintain part shape until subsequent heat treatment. However, pressure more than 300 kgf/cm<sup>2</sup> is problematic because of the strength of the metal mold and high cost, and the pressure does not have to be that high.

Next, heat treatment of the molded part is going to be explained.

Heat treatment of the molded part can be done by raising the temperature rapidly up to the molding temperature. Next, it is raised to the crystallization temperature, and this temperature is maintained. Of course, it is possible to heat the molded part continuously after pressure molding.

As explained above, molding temperature is somewhere between the softening points of the two starting materials. In other words, the temperature is slightly higher than the softening point of the low temperature softening powder. Crystallization temperature is higher than the softening point of the high temperature softening powder, and it is also in the range where crystal growth is fast.

When the molded part is heated to the molding temperature, the low temperature softening powder is re-softened. When the part is maintained at crystallization temperature, the high temperature softening powder is also softened. This results in sintering and crystallization. After the crystallization process, it is cooled off.

For the glass type materials listed above, the molding temperature is 400 to 800°C; and crystallization temperature is 800 to 1000°C.

The first and second glass type material powder is pressure molded at normal temperature in a mold frame after kneading them by conventional methods, that is, with a tacky bonding agent (PVA solution). Figure 2 shows a comparison of heat treatment of a former process (solid line) and heat treatment of the part (dotted lined) in this invention.

In this figure, (a) includes heating and drying of the starting material by conventional methods; division (b) is the process of removing the binder (300 to 400°C);

C is pressure molding (400 to 800°C) according to this invention; (d) is sintering and crystallization (800 to 1000°C); (e) is cooling.

If section (a) and (b) are rushed, it produces a bad result. These sections cannot be shortened, and they may require more than 100 hours for both (a) to (e).

According to the manufacturing method of this invention, process (b) is not necessary. The time for heat treatment is also shortened to approximately 30 hours which is less than 1/3 of the above.

Next, specific examples of practice of this invention are explained.

#### Example of practice 1.

The starting glass type material has the composition shown in table 1 below. This material was melted and smashed to make small glass type bodies. It is also smashed in a ball mill.

Table 1

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Clear material	A	70.0	1.6	8.8	-	4.7	-	13.2	0.9
Colored material	a	43.4	11.4	42.1	1.4	1.0	0.8	-	-

Wt. 0/0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO is coloring agent

Next, this glass type material powder (less than 200 mesh) was mixed in a 1:1 ratio. It was pressed and molded in a metal mold at 30 kgf/cm<sup>2</sup> and 100 kgf/cm<sup>2</sup>, between 500 to 600°C as shown in table 2. The shape of the molded part was 150 x 150 x 30 (mm).

The metal mold was not preheated. The mold was coated with 0.2 mm of graphite.

Table 2

Test #	Molding conditions			Physical properties	
	Temp C	Time min	Pressure kgf/cm <sup>2</sup>	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Bending strength (kgf/cm <sup>2</sup> )
1	500	30	100	1.7	10
2	550	30		1.8	29
3	600	30		2.2	245
4	600	3		2.1	200
5	600	3	30	1.9	150

This molded part was sintered and crystallized at 900°C x 4 hr. to form wolastnite and anorsite crystals. The bending strength of all the products was 630 kgf/cm<sup>2</sup>.

The entire treatment time including raising temperature of the molded part, crystallization, and cooling in the above example of practice was 28 hours. The

processing time required by the former method (including drying time) was 101 hours. This invention reduces processing time by a factor of 3.6.

#### Example of practice 2

Table 3

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Clear material	72.1	1.8	8.8	-	4.5	-	11.5	1.0
Colored material	55.2	7.7	29.8	2.0	0.8	3.7	-	-

Wt., %, PeO is coloring agent

Clear and colored materials with the above compositions were smashed. The colored material was smashed into powder where the amount of particles less than 200 mesh was 50 to 60 % and the amount of particles 20 to 50 mesh was 30 to 40 %. The clear material was turned into powder where the amount of particles less than 200 mesh was at least 98 % or higher. Both were mixed in a 1:1 ratio. It was molded under the following conditions. Next, it was densified and heat treated to crystallize it.

1. heating temperature of glass type material powder: 570°C
2. mold body size: 300 x 300x 25 (mm)
3. metal mold preheating temperature: 400 to 500°C
4. pressure: 15 kgf/cm<sup>2</sup>
5. metal mold coating: graphite base coated mold, 0.2 mm thickness
6. molded part density: 1.68 g/cm<sup>2</sup>  
bending strength: 13.8 kgf/cm<sup>2</sup>
7. As a result of sintering and crystallization of the above mold body at 900°C x 4 hrs., it became a glass ceramic product with mainly wolastnite crystal.
8. product feature  
density: 2.3 g/cm<sup>2</sup>  
bending strength: 525 kgf/cm<sup>2</sup>  
water absorbing rate; 0.28 %

These values are more than satisfactory for building products.

#### (Effects of this invention)

In this invention as stated above, the part is molded without using a tacky bonding agent. Instead, glass type material powders with different softening temperatures are used, and molding is done at a temperature slightly above the softening temperature of the low temperature softening powder. Accordingly, various problems with the prior art, such as addition of tacky bonding agent, impurities, loss of product features, tacky bonding agent cost, necessity of kneading device, drying process, and de-binding process, are eliminated. Not only that, it is possible to select the molded part strength



freely by adjusting heating temperature. In addition, process pressure is lower than for the former process. The molded part density can be increased easily to produce a glass ceramic product which is suitable for high strength interior and exterior building materials, decorative materials, etc. The manufacturing value of this invention is remarkably big.

#### 4. Simple explanation of figures

Figure 1 is a cross section of example of one example of practice of this invention; figure 2 is heat treatment curves for this process and the prior art.

1: upper part of metal mold; 2: side of metal mold; 3: lower part of metal mold; 4: mixture of heated glass like material powder

Applicant: Kubota Tekko K.K.

Assigned Representative: Toshio Yasuda, Patent Attorney

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-156024

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月29日

C 03 B 19/06  
32/007344-4G  
6674-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ガラスセラミックス製品の製造方法

⑮ 特 願 昭61-291203

⑯ 出 願 昭61(1986)12月6日

優先権主張 ⑰ 昭61(1986)8月8日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭61-187613

⑳ 発 明 者 中 川 義 弘 兵庫県尼崎市西向町64番地 久保田鉄工株式会社尼崎工場  
内㉑ 発 明 者 瀬 戸 良 登 兵庫県尼崎市西向町64番地 久保田鉄工株式会社尼崎工場  
内㉒ 発 明 者 岡 林 昭 利 兵庫県尼崎市西向町64番地 久保田鉄工株式会社尼崎工場  
内

㉓ 出 願 人 久保田鉄工株式会社 大阪府大阪市浪速区敷津東1丁目2番47号

㉔ 代 理 人 弁理士 安田 敏雄

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガラスセラミックス製品の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 軟化点の異なるガラス状原料粉末の混合物を、低軟化点ガラス状原料粉末の軟化点以上でかつ高軟化点ガラス状原料粉末の軟化点以下の成形温度に加熱して、前者の原料粉末が軟化し、後者の粉末が未軟化の状態において該混合物を加圧成形して成形体を得、次いで該成形体を熱処理することにより成形体構成のガラス状原料粉末相互を軟化融着させ緻密化する一方、結晶を析出させるようにしたことを特徴とするガラスセラミックス製品の製造方法。

(2) 成形温度に加熱したガラス状原料粉末の混合物を金型に投入し、加圧成形することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のガラスセラミックス製品の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はガラスセラミックス製品の製造方法に関する。

(従来の技術)

従来の一般的なガラスセラミックス製品の製法は、核形成剤を含むガラス原料を溶融し、各種の成形手段によって成形して後、結晶化熱処理を行って結晶を析出させ、ガラスセラミックス製品としていた。

又核形成剤を含まないでガラスセラミックスを得る方法として、溶融状態のガラスを水冷等で破砕して得たガラス小体を、型枠に集積して熱処理することにより、各ガラス小体を融着する一方結晶化する方法(集積法と称す)が「特公昭55-29018号公報」に開示されている。

更に本発明者等が「特願昭60-284150号」において開示したところの、特定組成(主としてウォラストナイト晶生成組成)のガラス状原料を微粉化し、該微粉の圧粉成形体を熱処理することにより、粉末粒子を相互に軟化融着させて一体化及び緻密化する一方、結晶化を図って主としてウォラ

ストナイト結晶を析出させる方法がある。

(発明が解決しようとする問題点)

上記従来方法のうち核形成剤を含み、ガラス製品として成形して後熱処理して結晶化を図る方法は、核形成剤が原料に比し高価なことが多いという点が問題であり、集積法はガラス小体の軟化融着の時期に、析出の結晶核の成長速度が速く既に結晶としての成長時期に入っているような組成の場合、結晶化に伴う粘性の増大によって前記小体の融着一体化が困難になる。つまり使用のガラス小体の成分組成に制限があり、核形成剤や核形成作用を有する着色剤を含有する場合も適さないのである。

次の本発明者等による先願発明のガラス状原料の微粉化と該微粉を圧粉成形体として熱処理する方法は、微粉同士の接触による接触面積の拡大と、緻密接触によって軟化点をやゝ上回る程度の低温でガラス粒子間の軟化融着及び緻密化ができるのである。すなわち集積法におけるガラス小体の軟化融着が、粗粒かつ単なる集積状態であるために

粘結剤にはPVA(ポリビニルアルコール)が多用され、他にモンモリロナイト系、アルミナセメント系等も使用されるが、以上のような問題点に鑑み、粘結剤を使用せずかつしらの強度を向上させる手段の開発が強く希求されてきたのであり、本発明はその希求に応じてなされたものである。

(問題点を解決するための手段)

前記希求に応じてなされた本発明の特徴とする手段は、軟化点の異なるガラス状原料粉末の混合物を、低軟化点ガラス状原料粉末の軟化点以上でかつ高軟化点ガラス状原料粉末の軟化点以下の成形温度に加熱して、前者の原料粉末が軟化し、後者の粉末が未軟化の状態において該混合物を加圧成形して成形体を得、次いで該成形体を熱処理することにより成形体構成のガラス状原料粉末相互を軟化融着させ緻密化する一方、結晶を析出させるようにした点である。

(作 用)

低高軟化点の異なるガラス状原料粉末の混合物

軟化温度を相当上回る温度でなければ実現しないのに対して、上記先願発明では上述のように軟化点をやゝ上回る程度の低温で行われ、従って軟化融着及び緻密化の後に更に昇温して結晶化が行える。このことは核形成剤又は核形成作用を有する着色剤を含む場合も同様である。

上記圧粉成形体の成形には粘結剤を添加すると成形の容易及び成形体(しら地)の強度を向上して、運搬時や焼結時の損傷防止に有効である。

特に取扱い時に損傷しやすい大形品の製造にはその添加は必要であるが、これらの粘結剤は完成時の製品の特性とは殆んど関係なく、むしろ残留粘結剤が製品特性を低下させるようなことがあり、このような場合は焼結に際して脱バインダー工程を組み込み、積極的に除去する必要がある。しかし脱バインダー手段は困難な場合が多く種々の考案がなされているがこれによるコスト上昇は問題である。

又粘結剤そのものによるコスト高、粘結剤を均一に混練する装置によるコスト高等も問題である。

を、低軟化点原料粉末の軟化点以上、高軟化点原料粉末の軟化点以下の成形温度に加熱して、前者が軟化、後者が未軟化の状態に加圧成形するのであるから、軟化粉末が粘結剤として作用し粉末相互を一体化する。従って従来の非成分系粘結剤使用に起因する前記諸種の問題点を解消しているのである。

それに軟化粉末は成形体構成粒子そのものであるから、添加量の制限される粘結剤と異なって多量であり、従って加圧力が比較的小さくとも強度の大きい成形体(しら地)が得られるのである。

加えて軟化、未軟化の混合粉末の加圧成形のために、粉末間に滞留の空気が逃げ易く健全なしら地ができるのである。すなわち軟化粉末が変形して空気を追出しつゝ粒子間空間を埋めると共に未軟化粒子間の細隙が空気通路として作用するのである。

若し、全粉末が軟化状態で加圧成形される場合は、粉末間に滞留の空気は閉じ込められやすく、後の結晶化のための昇温時に閉じ込められた空気

が膨脹し、しら地の膨脹あるいは割れなどを発生しやすいのである。

(実施例)

以下実施例と共に本発明を詳述する。

先ず原料粉末から述べると、溶融ガラスの水砕等、ガラスを適宜の方法で小体とし、これを更に粉末として用いるのであり、既にガラスとなっているものを原料とする意味でガラス状原料と称しているのである。

ところで低軟化点原料としては軟化点 400~800℃のガラス状原料が望ましく、高軟化点原料としては、低軟化点原料より少なくとも100℃高い軟化点を有するものが望ましいのである。

すなわち 400℃以下で軟化のガラス(ガラス状原料)は一般に低融点ガラスと呼ばれ、ガラスセラミックス建材の原料としては適さず、又 800℃以上で軟化のガラス状原料は、加圧成形に際し加圧成形棒(金型等)の強度の面で問題を残すのであり、より好ましくは軟化点 500~700℃のガラス状原料である。

場合があり、この防止に、塗型(ジルコンサンド、黒鉛等)の塗布、セラミックスシートの貼付、セラミックスコーティング等を行うことが望ましい。

なお金型は常温使用、予熱使用のいずれによることもできる。常温使用では投入の加熱原料粉末の熱が熱伝導により奪われるが、投入から加圧成形までの時間が短かければ問題はない。調査例を示すと、原料粉末の加熱温度 600℃、雰囲気温度 30℃の場合、30秒経過後の原料粉末の平均低下温度は30℃であった。しかし成形温度近くへの予熱は好ましいことである。

金型の予熱にはガスバーナ等による外部加熱の他に、金型内部に電熱線を設置するなどによって加熱する内部加熱がある。

このようにして原料粉末の混合物の一方が軟化、他方が未軟化の状態に加圧成形すると、既述のように軟化粉末が粘結剤として作用し、緻密な加圧成形体を得ることができる。しかして該成形体密度は真密度の50%以上、曲げ強さは10 kgf/cm以上とすることが適当である。これは成形体構成の

一方高軟化点ガラス状原料が低軟化点ガラス状原料より少なくとも 100℃高い軟化点を有することが望ましいとしているのは、加熱炉内の温度分布に若干のむらがあってもなお両粉末が軟化、未軟化の差を保持できるようにするためである。

上記ガラス状原料の混合粉末の加熱は通常該粉末が酸化されるものでないため、不活性雰囲気とする必要はなく、加熱方式としてはバッチ式、連続式等種々の方法によることが可能であるが、加熱攪拌中に原料粉末の粒度及び種類分布が不均一にならないように注意する必要がある。

かくて成形温度に加熱した混合粉末は成形棒に投入して加圧成形するのであり、成形温度、加圧力等から好ましい成形棒として金型がある。

第1図は本発明実施例の金型成形例の説明断面図であり、1が金型の上型、2は同横型、3が同下型であり、4が加熱したガラス状原料粉末の混合物であり、該混合物4を金型中に投入後、上型1により加圧成形する。

金型には、軟化のガラス状原料粉末が粘着する

両原料粉末相互の軟化融着、緻密化を可及的低温で行わせるためと、緻密化、結晶化に当たっての体積変化を少なくするための密度であり、成形体の運搬、熱処理に際して損傷防止を可能とした強さである。

次に本発明に好適なガラス状原料を例示する。

① 第1ガラス状原料組成(軟化温度400℃~800℃の原料)

$\text{SiO}_2$ : 55~75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 15%以下、

$\text{CaO}$ : 5~15%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ : 10~20%、

以上を必須成分とし、かつ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 90\%$ (重量百分率、以下同じ)

② 第2ガラス状原料組成(高軟化点原料)

$\text{SiO}_2$ : 40~60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5~20%、

$\text{CaO}$ : 25~45%、

以上を必須成分とし、かつ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} > 85\%$ 。

なお上記第2ガラス状原料組成に、15%以下のガラス着色剤を含有させることによって、ガラス

セラミックス製品を色付若しくは色模様付製品とすることが可能である。

上記第1、第2ガラス状原料組成の顕著な差は、第1ガラス状原料に含まれる $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が、第2ガラス状原料には含有されず、替って $\text{CaO}$ 量が大ききことである。勿論他の成分含有量のバランスも軟化点の差に関係するが、主として上記組成の差によって第2ガラス状原料の軟化点が第1ガラス状原料の軟化点より高いのであり、両者の組成を選択調整することによって好ましい軟化温度差100℃～400℃を得ることができる。

なお上記第1、第2ガラス状原料組成は、各単独よりも両者が融着一体化した場合の方が結晶化の容易な組成となるように配慮された組成であり、今両者が1:1で混合一体化された場合の粒子の融界面組成は $\text{SiO}_2$ : 47～68%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2～18%、 $\text{CaO}$ : 15～30%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ : 5～10%の範囲となり、主としてウォラストナイト晶、他にアノルサイト晶が生成する組成範囲である。

以上は析出結晶がウォラストナイト、アノルサ

を色模様(斑模様)付製品とすることができる。又両者共200メッシュ以下の微粉とすれば一様な地色を呈して単なる色付製品となる。

以上のようにして得られたガラス状原料粉末を混合し、該混合物を加熱し加圧成形体とすることについては既に述べたとおりであり、この場合の加圧力は $5 \text{ kgf/cm}^2$ 以下では必要な強さ、つまり次の熱処理まで形状を維持し得る強さが得られない。又 $300 \text{ kgf/cm}^2$ 以上は金型の強度及び経済的な面から問題であるし、それを超える必要もない。

次に該加圧成形体の熱処理について述べる。

加圧成形体の熱処理のための加熱は、成形温度まで急速昇温して差支えなく、次いで結晶化温度に昇温して同温度を保つ。勿論加圧成形後引き続き成形体を加熱してもよい。

加圧成形温度は既述のように2種のガラス状原料粉末のうち1種が軟化し、他が未軟化状態を保つ温度、すなわち低温軟化粉末の軟化点をやゝ上回る温度であり、結晶化温度は上記の高温軟化粉末の軟化点を上回りかつ結晶の成長速度の大きい

イト晶の場合を述べたが、勿論他の結晶、たとえばデビトライト結晶を析出せしめるようなガラス状原料を用いることも可能である。

ガラス状原料の製造はそれぞれ所定の化学組成を有するように調整した原料を溶融して後、これを水砕などの方法で急冷破砕してガラス状小体とする。勿論所定化学組成を有して既にガラス状になっているものを適宜の手段で小体としてもよい。

このようにして得られたガラス状小体を、たとえばボールミルなどにより更に粉砕するのであり、このときの粒度は微細な程粉末の融着一体化、緻密化が軟化点をやゝ上回る程度の低温で行われるのであり、混合粉末中200メッシュ以下の微粒子が少なくとも50%は含まれていることが望ましい。一方10メッシュ以上の粗粒の存在は製品内部に気泡を含有しやすく避けるべきである。

なお高軟化点のガラス状原料が着色剤を含む有色原料の場合、同原料粉末を10～200メッシュの粒子とし、低軟化点の無色ガラス状原料粉末を200メッシュ以下の微粉として混合すると、完成品

温度域である。

成形体を成形温度に加熱した時点では低温軟化粉末は軟化(再軟化)しており、結晶化温度に保持した状態では、高温軟化粉末も軟化して粉末粒子相互の軟化融着、緻密化、すなわち焼結と結晶化が進むのである。結晶化処理の後には徐冷する。

前記例示の第1及び第2ガラス状原料の粉末による場合は成形温度は400℃～800℃であり、結晶化温度は800℃～1000℃である。

第2図は、上記第1及び第2ガラス状原料の粉末による加圧成形体の成形を、従来の手法すなわち粘結剤(PVA溶液を用いた)と共に混練して後、圧縮成形枠を用いる常温の加圧成形で行い、同成形体を熱処理した熱処理曲線(実線)と前記本発明の熱処理の熱処理曲線(破線)を比較して示すものである。

同図において(a)区間は従来手法による圧縮成形体の乾燥を含む昇温区間、(b)区間は脱バインダー処理区間(300℃～400℃)、C点の本発明に係る加圧成形温度(400℃～800℃)、(d)区間は焼

第 1 表

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
無色原料	A	70.0	1.6	8.8	—	4.7	—	13.2	0.9
有色原料	a	43.4	11.4	42.1	1.4	1.0	0.8	—	—

wt. %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO は着色剤

結・結晶化区間(800℃～1000℃)、(e)区間は徐冷区間である。

(a)区間の脱水、(b)区間の脱バインダーの2工程は急速に処理するとしら地に悪影響を及ぼし、ひいては熱処理後の製品の物性を劣化させるもので短縮することができず、(a)～(e)の全区間では100時間以上を要していた。

しかるに本発明の製造方法では(a)、(b)区間の工程が不要であり、熱処理時間も約30時間と上記の1/3以下に短縮されている。

次に本発明の具体的実施例について説明する。

## 実施例 1.

ガラス状原料は下記第1表に示す組成を有するものであり、それぞれの成分を含有するように配合した配合原料を融解し、次いでこれを水砕してガラス状小体としたものを更にボールミルで粉砕した。

上記粉砕したガラス状原料粉末(200メッシュ以下)を1:1で混合し、第2表のように500℃～600℃の間で、加圧力30kgf/cm<sup>2</sup>、100kgf/cm<sup>2</sup>で金型を用い加圧成形した。加圧成形体の形状は、150×150×30(mm)である。

但し、金型は予熱せず。塗型は黒鉛系で0.2mm厚である。

第 2 表

試 験 No	圧 縮 成 形 条 件			し ら 地 物 性	
	温 度 (℃)	圧縮時間 (分)	圧縮荷重 (kgf/cm <sup>2</sup> )	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )
1	500	30	100	1.7	10
2	550	30		1.8	29
3	600	30		2.2	245
4	600	3		2.1	200
5	600	3	30	1.9	150

上記しら地は900℃×4hrで焼結・結晶化処理を行った結果、アノルサイト結晶、ウォラストナイト結晶を析出した。製品の曲げ強さはいずれも630kgf/cm<sup>2</sup>であった。

なお上記実施例におけるしら地の昇温及び、結晶・結晶化熱処理、徐冷終了に到る全熱処理時間は28時間で、従来手法によるしら地の処理時間(乾燥時間を含む)が101時間を要したのに比し、1/3.6に短縮することができた。

第 3 表

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	FeO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
無 色	72.1	1.8	8.8	—	4.5	—	11.5	1.0
有 色	55.2	7.7	29.8	2.0	0.8	3.7	—	—

wt. %, FeO は着色剤

上記のような組成の無色及び有色のガラス状原料を、有色原料は200メッシュ以下が50～60%、20～50メッシュが30～40%の粉末に粉砕し、無色原料は200メッシュ以下が98%以上の粉末として、両者を1:1で混合、これの下記条件で加圧成形体とし次いで緻密化及び結晶化熱処理して製品とした。

- ① ガラス状原料粉末の加熱温度… 570℃
- ② 成形体寸法… 300×300×25(mm)
- ③ 金型予熱温度… 400～500℃
- ④ 加 圧 力… 15kgf/cm<sup>2</sup>
- ⑤ 金 型 塗 型… 黒鉛系塗型、0.2mm厚
- ⑥ 成形体(しら地)密度… 1.68g/cm<sup>3</sup>

同曲げ強さ …13.8 kg f / cm

(この調査は成形後室温まで徐冷して行った)

⑦ 上記しら地を 900℃×4 hrで焼結・結晶化処理を行った結果主としてウォラストナイト結晶を析出したガラスセラミックス製品となった。

⑧ 製品物性 密度 … 2.34 g / cm<sup>3</sup>

曲げ強さ …525 kg f / cm<sup>2</sup>

吸水率 …0.28%

これらの値は建材品として十分満足される値である。

(発明の効果)

本発明は以上のとおりであり、加圧成形体(しら地)の成形を粘結剤を用いることなく、成形体構成用の軟化温度の異なるガラス状原料粉末のうち、低温度軟化粉末の軟化域で加圧による型枠成形を行うようにしたことにより、従来の粘結剤添加に起因する種々の問題点、すなわち不純物の混入、製品物性の低下、粘結剤費の必要、混練装置の必要、乾燥工程、脱バインダー工程の必要等の

問題点を解決し、しかもしら地成形過程において加熱温度の調整により自由にしら地強度を選ぶことができ、又加圧力も従来の常温加圧に比し低くすることができ、更にはしら地密度も容易に高め得る等の利点を有して、高強度の建築外内装材、装飾品等に適するガラスセラミックス製品を提供し得るようにしたものであって、本発明の工業的価値は著大である。

#### 4. 図面の簡単な説明

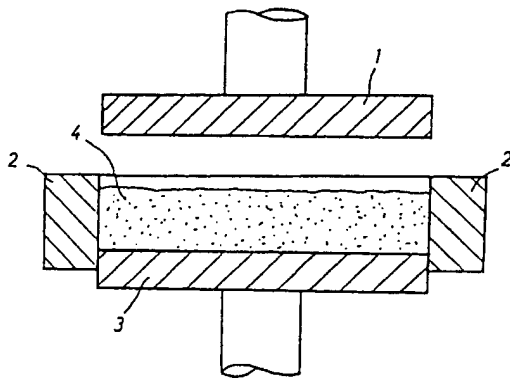
第1図は本発明実施例の金型成形例の説明断面図であり、第2図は本発明に係る加圧成形体及び従来手法による加圧成形体の熱処理曲線である。

1…金型の上型、2…同横型、3…同下型、4…加熱したガラス状原料粉末の混合物。

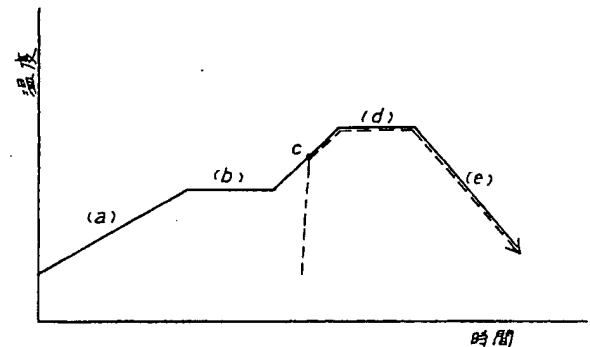
特許出願人 久保田鉄工株式会社  
代理人 弁理士 安田 敏 雄



第1図



第2図



第1頁の続き

⑬発明者	木村	広之	兵庫県尼崎市西向町64番地内	久保田鉄工株式会社尼崎工場
⑭発明者	志方	敬	兵庫県尼崎市西向町64番地内	久保田鉄工株式会社尼崎工場